

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-507675

(P2002-507675A)

(43) 公表日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

D 2 1 H 17/67

D 2 1 H 17/67

4 L 0 5 5

17/64

17/64

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2000-538083 (P2000-538083)

(86) (22) 出願日 平成11年3月17日 (1999.3.17)

(85) 翻訳文提出日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(86) 国際出願番号 P C T / C A 9 9 / 0 0 2 1 3

(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 4 9 1 3 3

(87) 国際公開日 平成11年9月30日 (1999.9.30)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 7 9 , 0 9 7

(32) 優先日 平成10年3月23日 (1998.3.23)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 バルブ アンド ペーパー リサーチ  
インスティテュート オブ カナダ  
カナダ国 ケベック、ポインテ - ク  
アー、ブルバード セント - ジャ  
570

(72) 発明者 ミドルトン、スチーブン、アール  
カナダ国 ケベック、ボワント クレー  
ル、スティールビュー アベニュー 217、  
アパートメント 703

(72) 発明者 デスミュールズ、ジョシー  
カナダ国 ケベック、モントリオール、  
ユ アダム 5030

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に附

(54) 【発明の名称】 炭酸カルシウム充填材を含むバルブおよび紙の製造方法

(57) 【要約】

木材バルブ繊維の内腔中に高レベルの炭酸カルシウム充填材の装填を達成する方法が記載される。バルブは充填材で含浸される前に陽イオン性重合体で予備処理される。充填材が沈降炭酸カルシウムであるか、粉碎炭酸カルシウムであるかに依存して、色々な pH および温度条件が指定される。この内腔装填バルブは、充填材の保持とシート強度が従来製造された紙より高いと言う利点を有する新規な製品を製造するのに用いられる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 炭酸カルシウム粒状充填材で内腔装填されたパルプ繊維の製造方法であって、

a) 陰イオン帯電した内腔表面を有するパルプ繊維を陽イオン性重合体の水溶液と接触させ、それに伴って該内腔表面に結合したイオン帯電した重合体を形成し、そして

b) 得られたパルプ繊維をイオン電荷を有する粒状炭酸カルシウム充填材と接触させ、そして該粒状炭酸カルシウム充填材を、該充填材上のイオン電荷が該結合重合体上のイオン電荷とは反対になるような条件下で該内腔表面に結合させる工程を含んで成る上記の方法。

【請求項2】 工程a)において、陽イオン帯電した重合体が内腔表面に結合されているパルプ繊維を形成し、そして工程b)の粒状炭酸カルシウム充填材が陰イオン電荷を有する粉砕炭酸カルシウム充填材である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 工程a)の陽イオン性重合体が加水分解性のエステル基を有し、そして工程b)の粒状炭酸カルシウム充填材が陰イオン電荷を有する沈降炭酸カルシウム充填材である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 工程a)の陽イオン性重合体が、製紙に際してパルプに充填材を装填するための高分子系保持助剤である、請求項1、2または3に記載の方法。

【請求項5】 次の：

i) パルプ繊維の懸濁液を水溶性の陽イオン性重合体と共に攪拌して、パルプ繊維がその内腔表面に結合した該重合体を有している懸濁液を形成し、そして

i i) 工程i)で得られた懸濁液に炭酸カルシウム粒状充填材を加え、そして攪拌して該パルプ繊維の内腔に該充填材を含浸させる工程を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 次の：

i i i) 工程i i)からのパルプ繊維を洗浄して該繊維の外表面から充填材を除去する

工程をさらに含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 工程i)の陽イオン性重合体がアクリルアミド単量体とアクリル酸単量体との共重合体から成り、ここで該共重合体はその酸基にエステル結合で結合された四級アンモニウム基を有し、該エステル結合は加水分解可能であり、また該四級アンモニウム基は該重合体を陽イオン性に行っている、請求項5または6に記載の方法。

【請求項8】 工程i)の撈拌が酸性pHの下で行われ、それによって陽イオン性重合体がパルプ繊維の内腔表面に吸着され、工程ii)の充填材が陽イオン性であり、そして工程ii)がアルカリ条件下およびエステル結合を加水分解して該吸着重合体を陰イオン性にするのに有効な温度において行われる、請求項5、6または7に記載の方法。

【請求項9】 充填材が沈降炭酸カルシウム充填材である、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 充填材が陽イオン性分散剤または陽イオン性重合体で予備処理されている、請求項5に記載の方法。

【請求項11】 工程i)の重合体がパルプ繊維のオープン乾燥重量に基づいて0.01～1.0重量%の量で存在している、請求項5、6、7、8または9に記載の方法。

【請求項12】 工程ii)の充填材が陰イオン性であり、そして工程i)およびii)が、エステル結合が加水分解されない状態に維持されるような温度とpHの条件下で行われる、請求項5、6または7に記載の方法。

【請求項13】 充填材が粉砕炭酸カルシウム充填材である、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 充填材が陰イオン性の分散剤または重合体による予備処理で陰イオン性にされた沈降炭酸カルシウム充填材である、請求項12に記載の方法。

【請求項15】 陽イオン性重合体がポリアミン、ポリエチレンイミン、ポリDADMAC、ポリアミドおよび陽イオン性澱粉から選ばれ、そして充填材が陰イオン性である、請求項5に記載の方法。

【請求項16】 工程b)からのパルプ繊維をその外表面上の充填材と一緒に紙用完成紙料に直接加える、請求項1～15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】 工程b)からの内腔装填繊維がその重量に基づいて9～28重量%と言う炭酸カルシウム充填材の内腔含有量を有している、請求項1～16のいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】 工程i)の重合体が、製紙に際してパルプに充填材を装填するための、重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ である高分子系保持助剤である、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】 炭酸カルシウム充填材で内腔装填され、そしてイオン帯電した水溶性重合体がパルプ繊維の内腔表面に結合されているパルプ繊維。

【請求項20】 炭酸カルシウム充填材の内腔含有量が内腔装填繊維の重量に基づいて9～28重量%である、請求項19に記載のパルプ繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (技術分野)

本発明は、充填材がセルロース繊維の内腔中に装填されている、高充填材含有量のパルプを製造する改良された方法、およびそのような方法を用いて製造される新規なパルプに関する。

## 【0002】

さらに具体的には、本発明は、炭酸カルシウム充填材を高濃度で含有する紙を製造する新規な方法、およびこの方法で製造された新規な紙に関する。

## 【0003】

## (背景技術)

薄い紙の中で充填材としての炭酸カルシウムを多くして使用することが近年の大きな傾向になっている。得られるアルカリ性シートは白色度がより高く、強度がより大きく、印刷性に優れ、かつ酸性条件下で製造されたシートよりも耐久性が大きい。さらに、炭酸カルシウムの使用は、繊維を余り高価でない充填材で置き換えることによって完成紙料コストを引き下げる手段となる。これらが動機になって、多くの製紙メーカーは充填材含有量をできるだけ高くしようと努力している。しかし、充填材含有量が高くなると、それにつれて紙の強度が下がり、その結果抄紙機の運転性能が貧弱なものとなる。充填材は紙の強度自体には全く寄与をせず、そして荷重を担う繊維の濃度を低下させる。加えて、充填材粒子は繊維の外表面上に蓄積し、それが繊維間結合を妨害することにより紙の強度を低下させる。

## 【0004】

グリーン (Green)、フォックス (Fox) およびスカラン (Scallan) (米国特許第4, 510, 020号明細書) は、充填材を含有する紙の強度を改善する方法を述べている。彼らは、充填材を繊維の内腔内に装填する方法を開示したが、その場合充填材は繊維-繊維結合を妨害しない。かくして、紙中の充填材含有量がより大きくなり、かつ抄紙機の運転性能がより良好となる可能性がある。内腔装填の基本的な方法は、パルプを充填材の濃厚懸濁液中で攪拌して充填材

粒子を内腔にピットとしての開口を介して入り込ませる含浸工程を含む。もし充填材粒子と繊維表面との間に引力が存在するならば、充填材は繊維の外表面と内腔表面の両方に結合する。次の工程で、繊維の外表面上の粒子はそのパルプを洗浄することによって除去される。この開示は、大部分、内腔装填に非常に適していることが判明した二酸化チタン充填材の使用に焦点を当てているものである。

#### 【0005】

米国特許第4,510,020号明細書には、その内腔装填原理の炭酸カルシウム充填材に対する応用が可能であると述べられるが、実施例は全く与えられなかった。岡山等は、Japan Tappi、43 (5)、495 (1989) において、市販充填材の粒径範囲内にある炭酸カルシウムが一般に0.08 g/g繊維未満のレベルまで装填されることを見いだしたが、それは匹敵する条件下で二酸化チタンよりはるかに低い装填レベルである。直径0.1  $\mu$ mの炭酸カルシウムについて0.15 g/gと言う値が得られた—その粒径は、抄紙の際に実務上および経済的に重要な、商業的に入手可能な充填材の粒径よりは十分に小さい。

#### 【0006】

充填材の内腔装填を促進するために保持助剤が提案された。ミドルトン (Middleton) およびスカランは、J. Pulp Paper Sci.、15 (6)、229 (1989) において、二酸化チタンを用いて内腔装填を高めるために、pH 4での陽イオン性ポリアクリルアミドの使用を述べている。ミラー (Miller) およびパリオール (Paliwal) は、J. Pulp Paper Sci.、11 (3)、84 (1985) において、二酸化チタン充填材およびクレー充填材を用いて内腔装填レベルを高めるために、ポリエチレンイミンを使用することを述べている。ポリエチレンイミンを用いる炭酸カルシウムの内腔装填法が、チャン (Chang) 等によって、タガ紀要 (Taga Proceedings) 1997 (TAGA)、部会 (Session) : 印刷の実験的分析 (Experimental Analysis of Printing)、第639~657頁、1997年において述べられている。チャン等は、特定されていない等級の炭酸カルシウムを用いた場合、装填レベルはたった1~5%であると報告したが、その場合8%の重合体添加を用いて10.8%と言う最大レベルが達成されたこと、および混合はpH 13において行われたことを簡単に述べている。非常に高い重合体の添加と非常に高いpHと

言うこれらの条件は、工場での実際の実施には厳しい障壁となろう。炭酸カルシウムを内腔装填するもう一つの方法が、ホックマン (Hockman) およびソハーラ (Sohara) によって国際公開第WO 98/35095号明細書に報告されている。この方法では、充填材および繊維が内腔装填を行うように一緒に混合される。これに続いて、充填材が内腔の外に拡散するのを防ぐために凝集剤の添加が行われる。10%までの装填レベルが特許請求された。

#### 【0007】

「現場」沈殿で形成された炭酸カルシウムを含有するパルプを製造する他の方法がある。アラン (Allan) 等は、例えば米国特許第5,096,539号および同第5,275,699号明細書において、繊維を塩化カルシウム溶液で飽和し、次いで炭酸ナトリウム溶液を加えている。しかし、この方法は、炭酸カルシウムを生成させるに加えて、副生成物として全ての商業的応用において有害であると考えられる塩化ナトリウムを残す。このような副生成物を回避する一つの試みにおいて、クルングネス (Klungness) 等は米国特許第5,223,090号明細書において、繊維を水酸化カルシウム溶液で含浸し、次いで二酸化炭素の雰囲気を用いて炭酸カルシウムを沈殿させるようにしている。両沈殿法は、共に、パルプ中の色々な場所で炭酸カルシウムを生成させる。クルングネス等は、内腔中に実際に存在する充填材は0.06 g-充填材/g-繊維であると報告した。

#### 【0008】

両「現場」沈殿法について、特許請求の範囲は紙シートについての利益に関して内腔装填の利益と同様である。これらの利益は、従来法による充填シート、即ち充填材が全て繊維の外表面に保持される場合の充填シートを越える、シート形成中の充填材の改善された保持と優れたシート強度である。このような二つの沈殿法には共通の欠点がある。第一は、最高の光学的性質のための充填材の最適粒径分布を得ることが困難なことである。これに対して、商業的な沈降炭酸カルシウムは、最適の光散乱特性をもたらす特定の粒径に製造される。第二は、内腔内にはあまり多くの充填材が存在せず、多くが繊維外面に存在することで、この場合は、即ち、それはシート強度の損失を引き起こす。加えて、「現場」沈殿法に

は一般的な製紙慣行から大きく外れることが求められる。

#### 【0009】

現在、二種類の炭酸カルシウム充填材が商業的に入手可能である。第一は、チョークまたは石灰石のような天然産埋蔵物を機械的に粉碎することによって製造される「粉碎」充填材である。他方の種類は、炭酸カルシウムの沈殿を引き起こす反応体の添加により溶液から製造される「沈降」充填材である。この二種類の炭酸カルシウムには粒径および形状に基づく色々な等級がある。しかし、この二種類の炭酸カルシウム間の化学的な相違は、「粉碎」充填材は通常負電荷を有する粒子を与える吸着された分散剤を含んでいるが、一方「沈降」充填材は通常そのような添加剤を含まず、その粒子はそれら本来の弱い正電荷を保持しているということである。これらの用語・粉碎および沈降が本明細書で使用されているけれども、本発明者が言及しようとしているのは充填材粒子の電荷の様相であって、その充填材の製造方法ではない。

#### 【0010】

##### (発明の開示)

本発明の一つの目的は、炭酸カルシウムの粒状充填材で内腔装填されたパルプ繊維の製造方法を提供することである。

#### 【0011】

本発明のもう一つの目的は、炭酸カルシウムの粒状充填材で内腔装填されたパルプ繊維を提供することである。

#### 【0012】

本発明の一つの面では、炭酸カルシウムの粒状充填材で内腔装填されたパルプ繊維の製造方法であって、a) 陰イオン帯電した内腔表面を有するパルプ繊維を陽イオン性重合体の水溶液と接触させ、それに伴ってその内腔表面に結合したイオン帯電した重合体を形成し、そしてb) 得られたパルプ繊維を、イオン電荷を有する粒状の炭酸カルシウム充填材と接触させ、そしてその粒状炭酸カルシウム充填材を、その充填材上のイオン電荷が結合重合体上のイオン電荷とは反対になるように上記内腔表面に結合させる工程を含んで成る上記の方法が提供される。

#### 【0013】



本発明のもう一つの面では、炭酸カルシウムの粒状充填材で内腔装填されたパルプ繊維の製造方法であって、i) パルプ繊維の懸濁液を水溶性の陽イオン性重合体と共に攪拌して、パルプ繊維がその内腔表面に結合したその重合体を有している懸濁液を形成し、そしてii) 工程i) から得られた懸濁液に炭酸カルシウムの粒状充填材を加え、そしてそのパルプ繊維の内腔にその充填材を含浸させるように攪拌する工程を含む上記の方法が提供される。

#### 【0014】

本発明のさらにもう一つの面では、炭酸カルシウム充填材で内腔装填され、そしてイオン帯電した水溶性重合体がパルプ繊維の内腔表面に結合されているパルプ繊維が提供される。

#### 【0015】

(図面を参照しての好ましい態様の説明)

本発明の方法の、一つの特定の態様の第一工程においては、陽イオン性の高分子系保持助剤がパルプ繊維の懸濁液に加えられ、同時にその懸濁液が保持助剤をパルプ繊維の内腔に入り込ませるのに十分な時間攪拌される。第二工程において、炭酸カルシウム充填材のスラリーが重合体処理された繊維の懸濁液に加えられ、そして攪拌が、その充填材を繊維の内腔中に入り込ませて、その内腔の壁に結合するようになり、そしてそれら内腔への充填材の十分な装填を達成するのに十分な時間続けられる。場合によって行われる第三工程において、パルプ繊維の外壁に結合した充填材は、必要ならば、その懸濁液を洗浄することによって一部または完全に除去することができる。

#### 【0016】

炭酸カルシウム充填材は、特に、負電荷を有する、即ち陰イオン性の粉碎炭酸カルシウム充填材であるか、または陽電荷を有する、即ち陽イオン性の沈降炭酸カルシウム充填材である。

#### 【0017】

これらの充填材は、典型的には、 $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の粒径を有する。

#### 【0018】

内腔装填は、 $0.1 \sim 0.4 \text{ g-CaCO}_3 / \text{g-繊維}$ 、または内腔装填繊維の重量

、即ち繊維、吸着重合体および内腔中の充填材の合計重量に基づいて充填材9～28重量%のオーダーで達成される。

#### 【0019】

本発明で使用される重合体は、製紙において充填材を保持する保持助剤として使用されるタイプの水溶性の陽イオン性重合体であって、それは水溶液中で使用される。

#### 【0020】

この重合体は、その重合体主鎖にエステル結合で結合された四級アンモニウム基を含むポリアクリルアミドであるのが好ましく、高分子量( $10^5 \sim 10^7$ )かつ低電荷密度のものがさらに好ましい。エステル結合は加水分解可能であり、従ってこの重合体は炭酸カルシウム充填材が陽イオン電荷を有するとき、例えば沈降炭酸カルシウム充填材であるとき特に有利である。

#### 【0021】

この重合体は、また、陰イオン電荷を有する炭酸カルシウム充填材、例えば粉碎炭酸カルシウムに関しても有用である。

#### 【0022】

他の陽イオン性重合体、例えばポリエチレンイミン、ポリアミン、ポリアミドおよびポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、さらには陽イオン性澱粉も、炭酸カルシウム充填材が陰イオン電荷を有するとき、例えば粉碎炭酸カルシウム充填材であるときに使用することができる。これらの陽イオン性重合体は陰イオン性重合体には加水分解せず、従って沈降炭酸カルシウムのような陽イオン性炭酸カルシウム充填材に関してはあまり有用でない。

#### 【0023】

沈降炭酸カルシウム充填材の最大内腔装填を達成する本発明の一つの特定の態様においては、重合体は加水分解性の陽イオン性ポリアクリルアミドであるのが有利であり、そしてその方法の含浸工程は40℃より高い温度で行われる。

#### 【0024】

粉碎炭酸カルシウムを使用するように適合せしめられた本発明のさらにもう一つの態様においては、同じ方法が用いられるが、含浸中の温度は40℃より低く

保たれる。或いはまた、「非加水分解性の」陽イオン性重合体が用いられる。

【0025】

本発明の製品の態様において、内腔が本発明に従って炭酸カルシウムで装填されているパルプは抄紙完成紙料の一部として使用されて、所定の充填材含有量において、全てが従来法で繊維外表面上に装填された充填材を有する紙よりも強い紙を生成させる。

【0026】

製紙において最も広く使用されている繊維は木材から誘導されたセルロース繊維であって、パルプ化後は、その大多数は、顕微鏡下では、長さの大部分の寸法が均一であるが、先細になっていてかつ両端が閉じている長い中空管として見える。繊維の長さに沿って、その繊維壁には中心の空洞または内腔を繊維外面につなぐ小さい孔またはピットがあいている。内腔装填法での充填材使用の一つの基準は、充填材粒子が接近可能な開口、即ち繊維のピットまたは切断端を經由して内腔に入り込むことができるそのような大きさのものであるということである。商業的に最も入手し易い炭酸カルシウム充填材は、内腔装填に適した粒径を有する。

【0027】

適切なレベルの内腔装填を達成する際の更なる要件は、充填材粒子を内腔の壁に保持して置く強い引力が存在することである。そのような力がない場合、内腔中に充填材の有意な蓄積が無く、また小さな蓄積は後続の洗浄または加工工程で全て除去されてしまう。

【0028】

内腔表面は、繊維の外表面と同様に、繊維の壁材料内にカルボン酸基と、場合によってはスルホン酸基が存在することに因り、本来の陰イオン電荷を有する。このことは、充填材粒子に負電荷を与える陰イオン性分散剤を含有している粉碎炭酸カルシウムが充填材と繊維表面との同様な電荷間の反発力に因り、有意には内腔装填されないことを意味する。しかし、小さい陽イオン性表面電荷を有する沈降炭酸カルシウムは、陽イオン性充填材と陰イオン帯電した内腔表面との間の小さい引力に因り、ある程度は繊維によって保持される。それにも係わらず、沈

降炭酸カルシウムによっても、内腔装填レベルは実際上有用となるには依然として低すぎる。

#### 【0029】

本発明の方法では、9重量%を越える高レベルの炭酸カルシウムによる内腔装填を達成するために、水中に分散された懸濁液としてのパルプ繊維をまず陽イオン性重合体で処理し、そして攪拌を用いてその重合体をパルプ繊維の外表面と内腔表面とに吸着させる。5分間の攪拌が十分であることが見いだされた。重合体は、その陽イオン電荷に因り、陰イオン性の繊維表面上に容易に吸着される。重合体の添加に続いて、懸濁液として水中に通常は20%固形分で予備分散された沈降炭酸カルシウム充填材を加え、そして激しい攪拌を用いて繊維をその充填材で含浸する。含浸中に充填材は内腔に入り込み、そしてその重合体によって誘発されたコロイド引力がその充填材粒子を内腔の壁上に保持する。含浸工程の完了に続いて、その充填材の有意な小部分が懸濁状態で、また繊維の外壁にフリーのままになっている。所望によっては、そのパルプを、それが充填材を含有している間に、充填材粒子は通過させるが、繊維は通過させない篩で洗浄することによってその繊維が外面充填材を実質的に含まなくなるようにすることができる。この洗浄作用中に、充填材粒子を繊維外表面に保持しているコロイド引力を克服するが、内腔中の粒子を過度に除去しないようにする十分な剪断を導入する。内腔内の粒子は繊維壁によりある程度はその剪断力から保護されているが、但しこの充填材の若干の損失が起こる。この理由から、洗浄は、繊維上の外面充填材を除去するのに必要な時間を超えて長く行わないようにするのが好ましい。

#### 【0030】

沈降炭酸カルシウム充填材の高レベルでの内腔装填を達成するのに適用される本発明の更なる態様において、最上の重合体はパーコール (Percol) 292 (アライド・コロイズ社 [Allied Colloids Inc.] の商標) のような陽イオン性ポリアクリルアミド重合体である。この重合体の予備処理は、これをpH7未満の繊維懸濁液を用いて行い、そして含浸工程を昇温下、好ましくは40℃より高い温度および8より高いpHにおいて行うのが好ましい。アルカリ性のpH値は炭酸カルシウムの添加によって自然に達成される。沈降炭酸カルシウムを使用すると

きに高装填レベルを達成する昇温の好ましい態様を示し、例証するグラフが図1に示される。それらの驚くべき結果は、陽イオン性ポリアクリルアミドに対するpHと温度との効果に因ると考えられる。この重合体の陽イオン性度はエステル結合でその重合体主鎖に結合されている四級アンモニウム基に由来する。アルカリ性、かつそのエステル結合の加水分解が起こる熱で促進される条件下において、その重合体はその陽イオン電荷を失い、そしてそのエステル結合の残基として重合体上に形成された酸基に由来する陰イオン電荷を得る。かくして、この重合体の初期陽イオン性度が、負に帯電した繊維内腔表面上への重合体の吸着を達成する。沈降炭酸カルシウムを添加して含浸を開始すると、懸濁液のpHは自然にアルカリ性になり、そしてその懸濁液が40℃以上に加熱されるならば、加水分解が起こる。しかし、電荷の逆転にも係わらず、重合体は依然として繊維の内腔壁に結合したままであって、重合体上に生成した陰イオン電荷は陽イオン性の沈降炭酸カルシウムの結合に有利に働く。

#### 【0031】

粉碎炭酸カルシウムを、上記の実験に対すると同じ重合体および同じ物理的条件を用いて内腔装填する場合は、高い方の含浸温度は有害であることが見いだされた。これは、多分、その重合体の加水分解が繊維表面および負に帯電した充填材で共に起こらないからである。加水分解性重合体と結合している陰イオン性充填材についての本発明の更なる態様は、含浸工程を、図2で例証されるとおり、加水分解を避けて重合体上に陽イオン電荷を保持するように、40℃未満の温度で操作することによって容易になる。或いはまた、粉碎炭酸カルシウム充填材を用いるさらに他の態様においては、非加水分解性の陽イオン性重合体を用いることができ、その場合含浸温度は重要でなくなる。前記のように、重合体は、陽イオン性澱粉、ポリエチレンイミン、ポリDADMAC（ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド）、ポリアミンおよびポリアミドを含めて、抄紙用完成紙料で現在使用されている大きな群の陽イオン性重合体から選ぶことができる。

#### 【0032】

本発明の前記の特長は、ある特定の炭酸カルシウム充填材は、いつ或いはどのようにすれば、適切に装填することができるか或いはできないかを示すために開

示されたものであって、これらが本発明の主たる特長である。さらに、実際の装填レベルに影響を及ぼす幾つかの他の変数も発見された。重合体の添加レベルの効果は図3で例証される。0.05%のパーコール292（商標）の添加は観察可能な効果を生むと指摘されるが、0.5%の添加が好ましい。

#### 【0033】

含浸時間の効果は図4で例証されている。20分で評価できる装填が達成されるが、最大装填を遂げるためには60～120分が好ましい。図4は、また、充填材対繊維の比が大きければ大きいほど内腔装填レベルが高くなることを例証している。非常に大きい比は高装填を達成するのにあまり实际的ではなく、従ってこの方法では一般に0.5:1～3:1の充填材対繊維の重量比が用いられる。

#### 【0034】

図5の結果は、低充填材対繊維比では、どのようにすれば、より高いパルプコンシステンシーを用いることによって装填を著しく高め得るかを説明するものである。この現象の理由は、装填の駆動力は、充填材対繊維比自体にあるのではなく、懸濁液中の充填材濃度にあることであると考えられる。これらの知見から、化学的速度論の当業者には、今や、どうすれば新規な変数の組み合わせを自由に使って最適の性能を得ることができるかが明らかであろう。

#### 【0035】

実験は、一回の試験につき30グラムのパルプを用いて実験室的規模でなされたが、好ましい方法は、沈降炭酸カルシウムについては、一回の運転につき27kgのパルプを処理するパイロットプラントで実施する場合であることも証明されている。ここで注目し得る点は、この方法は速度論に変更を行わずとも、もっと大きな規模に移行させ得ることで、かくして含浸の時間スケールは同じである。同じ条件の組を用いた4つの別々の運転が、その方法が極めて再現性の高いものであることを示した。傾斜した篩装置が大規模洗浄の実際的な手段となることが示された。

#### 【0036】

本発明の新規な方法に従って製造された内腔装填パルプの使用に関し、その洗浄製品は、他のパルプ、添加剤および充填材を含んでいる完成紙料の一部として

使用することができる。完成紙料に内腔装填パルプを一成分として加えることの利点は、シートに及ぼす繊維内に含まれる充填材の弱化効果が、図7に示されるとおり、外面保持された充填材の場合より小さいということである。この面は、紙シートの充填材含有量を高めるのに利用することができるか、或いはまた同じ充填材含有量でより強くかつより連続しているシートを得るのに利用することができる。

#### 【0037】

内腔装填パルプのもう一つの用途では、含浸工程後の装填パルプは未装填充填材を無くする洗浄が行われず、抄紙用完成紙料中の他の原質と直接混合される。一例は軟材／硬材完成紙料を用いて炭酸カルシウムを含有するシートを製造する、薄い紙の製造工場である。このような用途では、最終シートに意図される充填材を全て軟材繊維の内腔装填処理で使用し、かくして処理を最も応答性の高いパルプに制限し、そして高装填に必要な高充填材対繊維比が達成されるようにすることが有利であろう。装填に続いて、そして洗浄なしで、硬材パルプを次に完成紙料に加えることができるだろう。最終シートは従来法で装填された充填材を大きな部分として含有することになるが、その装填の有意な部分が内腔に存在し、このことが保持性、シート強度、従って運転性能に関して幾つかの利益をもたらすこととなる。これらの因子は、シート中の充填材レベルを一層高くし、従って完成紙料のコストの低下を可能にする。

#### 【0038】

本発明により製造された、炭酸カルシウムで内腔装填されたパルプ繊維は、薄い紙、軽量新聞用紙、新聞用紙特製品等々を含めて広範囲の用途に使用することができる。当業者は、以上の説明を活用すれば、それ以上苦労しなくても、本発明をその最大限度まで利用することができると考えられる。次の説明は本発明の新規な知見をさらに例証するものであり、それらはいかなる意味においても本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0039】

実施例

実施例 1

乾燥重量で30 gの、漂白されているが、一度も乾燥されなかった軟材のクラフトパルプを脱イオン水で希釈して1000 gとなし、そして混合装置（英式碎解機）中で3000 rpmにおいて5分間分散させた。この懸濁液に陽イオン性ポリアクリルアミド（アライド・コロイズ社からのパーコール292）をパルプに基づいて0.5重量%となるように加えた。この重合体は、脱イオン水中で24時間緩やかに攪拌することによって、乾燥重合体から前もって調整された1 g/L溶液として加えられた。パルプ上への吸着は1000 rpmでの10分間の攪拌中に生起せしめられた。次いで、そのパルプに、水中に20%濃度で前もって分散せしめられた沈降炭酸カルシウム充填材（スペシャルティ・ミネラルス社 [Specialty Minerals Inc.] の商標・アルバフィル [Albafil] M）90 gを加えた。最後に、十分な水を加えてその英式碎解機中の水の総重量を1500 gに上げた。この混合物を、次に、装填を行うために、75℃の温度において1000 rpmで1時間攪拌した。

#### 【0040】

上記の含浸に続いて、その繊維／充填材混合物を、単一装置としての（100メッシュの篩を具える）バウアー・マクネット（Bauer McNett）分級機中で、水道水（8 L／分）で、繊維が外面充填材を含まなくなるまで（10分）洗浄した。その繊維内腔内の充填材含有量は、900℃で求められたパルプの灰分含有量から計算すると、0.28 g-充填材／g-繊維であることが見いだされた。

#### 【0041】

##### 実施例2

実施例1に記載したものと同一方法を繰り返したが、含浸工程を25℃と75℃との間の一連の温度で行った。充填材対繊維の比は2：1で、含浸時間は20分であったが、その他の条件は実施例1の条件の通りであった。図1はこれらの結果を示すもので、沈降炭酸カルシウム充填材の場合の有利な温度効果を例証している。

#### 【0042】

##### 実施例3

実施例1に与えられた方法を一連の色々なパルプ繊維について行った。表1に



示されるように、それらパルプは全て内腔装填処理に応答するが、装填レベルには繊維の性質に因り変動がある。

#### 【0043】

表1—パルプのタイプの関数としての炭酸  
カルシウムの装填 (g-充填材/g-繊維)

漂白クラフトパルプ、軟材、一度も乾燥されず、未叩解	0.28
漂白クラフトパルプ、軟材、一度も乾燥されず、叩解	0.27
漂白クラフトパルプ、軟材、乾燥—ラップ、再湿潤	0.17
未漂白クラフトパルプ、軟材、一度も乾燥されず	0.27
熱機械的、軟材	0.23

#### 【0044】

##### 実施例4

粒径が $1.3\mu\text{m}$ である偏三角面体タイプの沈降炭酸カルシウムについて、実施例1に与えられた方法を実施した。装填レベルは、実施例1に挙げたより小さい充填材 (粒径 $0.8\mu\text{m}$ ) についての $0.28\text{ g/g}$ と言う装填レベルに比較して、 $0.14\text{ g-充填材/g-繊維}$ であった。

#### 【0045】

##### 実施例5

充填材として粉碎炭酸カルシウム (オムヤ社 [Omya Inc.] からのオムヤフィル [Omyafil]) を用いて、実施例2に与えられた方法を繰り返した。内腔装填レベルは $25^{\circ}\text{C}$ で $0.17\text{ g-充填材/g-繊維}$ であったが、 $75^{\circ}\text{C}$ では $0.02\text{ g-充填材/g-繊維}$ まで落ちた。この結果は図2に示されるが、それは加水分解性重合体および粉碎炭酸カルシウムを用いるときの、 $50^{\circ}\text{C}$ より低い含浸温度の一つの好ましい態様を示すものである。 $40^{\circ}\text{C}$ 未満の含浸温度は、内腔装填レベルを改善するに当たってなおもより好ましいものである。

#### 【0046】

##### 実施例6

充填材対繊維比 2 : 1、含浸時間 20 分および一連の異なる重合体添加レベルを用いて、実施例 1 に与えられた方法を実施した。図 3 は内腔装填レベルに及ぼす重合体添加の効果を例証するものであって、パルプ基準で少なくとも 0.1 % の陽イオン性ポリアクリルアミド重合体添加の一つの好ましい態様を示す。

#### 【0047】

##### 実施例 7

実施例 1 に与えられた方法を複数の時間実施し、また含浸時間と充填材対繊維の比に変更がなされた。これら両パラメーターの増加は、図 4 で例証されるように、より高い内腔装填レベルをもたらす。かくして、高レベルの内腔装填を達成する好ましい態様は、高い充填材対繊維比を使用するものであるが、与えられるいかなる充填材対繊維比においても、含浸時間を装填に最大量が得られるまで延ばす。

#### 【0048】

##### 実施例 8

充填材対繊維の比を 1 : 1 に保持し、そして含浸中の混合速度を 2000 rpm としたことを除いて実施例 1 に与えられた方法を行って、一連の内腔装填方法を色々なパルプコンシステンシーにおいて実施した。これら実験の結果は図 5 に与えられるが、これは、任意、所定の充填材対繊維の比において高レベルの内腔装填を達成するためには、一つの好ましい態様はできるだけ高いパルプコンシステンシーを含浸段階で使用するものであることを例証している。

#### 【0049】

##### 実施例 9

内腔装填パルプを製造するパイロットプラントを組み立て、4 種の運転実験を行った。これらの実験には軟材から製造された、一度も乾燥されなかった、漂白されたクラフトパルプが用いられた。重合体は陽イオン性ポリアクリルアミド（パーコール 292、アライド・コロイズ社）であって、各実験に先立って 200 g の乾燥重合体を 200 L の脱イオン水中で 25℃において 16 時間ゆっくり攪拌された。充填材は乾燥沈降炭酸カルシウム（アルバフィル M、スペシャルティ・ミネラルス社）であって、各実験に先立ってその 54 kg がカウレス（CowI

es) ミキサーを用いて162kgの水道水中に分散された。

#### 【0050】

実験を開始するために、会合水を保有する27kgのパルプ（総重量163kg）を、容量3000Lのそらせ板付きタンク中で、96℃において700Lの水道水に加えた。そのパルプを4枚刃ローターで300rpmにおいて5分間攪拌して良好な分散を達成した。次いで、そのパルプに上記重合体溶液を加え（パルプ基準で0.75%の重合体）、そして300rpmにおいて80℃の温度で混合を行った。

#### 【0051】

次いで、そのパルプに上記充填材懸濁液を加え（2：1の充填材：繊維比を与える）、そして含浸を300rpm、60℃で3時間行った。含浸中に、その懸濁液からパルプの試料を採取し、そして実施例1におけるようにして洗浄および灰化处理することにより内腔装填度を測定した。図6には、四つの別々の、但し同様の実験からの結果が示され、そしてその装填は、初めは、時間と共に急速に増加するが、次いで1時間以内に平衡値に達することが分かる。

#### 【0052】

含浸に続いて、そのパルプを洗浄した。これは、その原質を0.5%のコンシステンシーになるまで水道水で希釈し、次いでそれをポンプでサイドヒル（Side hill）タイプの篩洗浄器の上に乗って繊維と充填材とを分離することにより成し遂げられた。この後で、今や5%コンシステンシーのパルプを新しい水道水で希釈した。この洗浄プロセスを合計4サイクル行った。最終洗浄後に、その装填パルプを圧してコンシステンシーを20%にした。この材料はその内腔内に0.25g-充填材/g-繊維を、また外表面上に0.05g-充填材/g-繊維を有していることが確認された。

#### 【0053】

この実施例は、実験室的方法がパイロット規模に移行させ得ることを示すのに役立ち、その推測結果は、この方法は工業レベルまでさらにスケールアップすることができるだろうと言うことである。

#### 【0054】

## 実施例 10

実施例 1 を数回繰り返したが、但し色々な程度まで内腔装填された一連のバルブを製造するために、充填材対繊維比および含浸時間を変えた。これらのバルブを手漉きシートとなし、そしてそれらシートの引張強度的性質を測定した。図 7 に、これら手漉きシートの強度的性質と、同じ充填材を常法で保持させて（即ち、繊維外表面上に保持させて）作成した手漉きシートの強度的性質との比較を示す。これらの結果は、炭酸カルシウム充填材で内腔装填された紙の、同じ充填材が常法で装填された紙を越える利点が、引張強度が与えられたいかなる充填材含有量においても優れているということを例証している。

【0055】

## 実施例 11

実施例 2 に与えられた方法を繰り返したが、但し陰イオン性分散剤であるピロリン酸四ナトリウム 0.5% で処理された沈降炭酸カルシウムを用いた。含浸を 25℃で行ったとき、その内腔装填レベルは 0.17 g-充填材/g-繊維であったが、含浸を 75℃で行ったときは、その内腔装填レベルは 0.01 g/g まで落ちた。これは、炭酸カルシウム充填材が陰イオン性である場合は、それが粉碎炭酸カルシウムであるか、沈降炭酸カルシウムであるかに係わらず、好ましい態様は 40℃より低い温度のものであることを例証している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法において陽イオン性充填材と加水分解性重合体を用いた場合の、達成された内腔装填レベルと温度との間の関係を、グラフとして例証するものである。

【図 2】

本発明の方法において陰イオン性充填材と加水分解性重合体を用いた場合の、達成された内腔装填レベルと温度との間の関係を、グラフとして例証するものである。

【図 3】

内腔装填レベルと添加重合体の量との間の関係を、グラフとして例証するもの

である。

【図4】

異なる充填材／繊維比における内腔装填レベルと時間との間の関係を、グラフとして例証するものである。

【図5】

内腔装填レベルとパルプコンシステンシーとの間の関係を、グラフとして例証するものである。

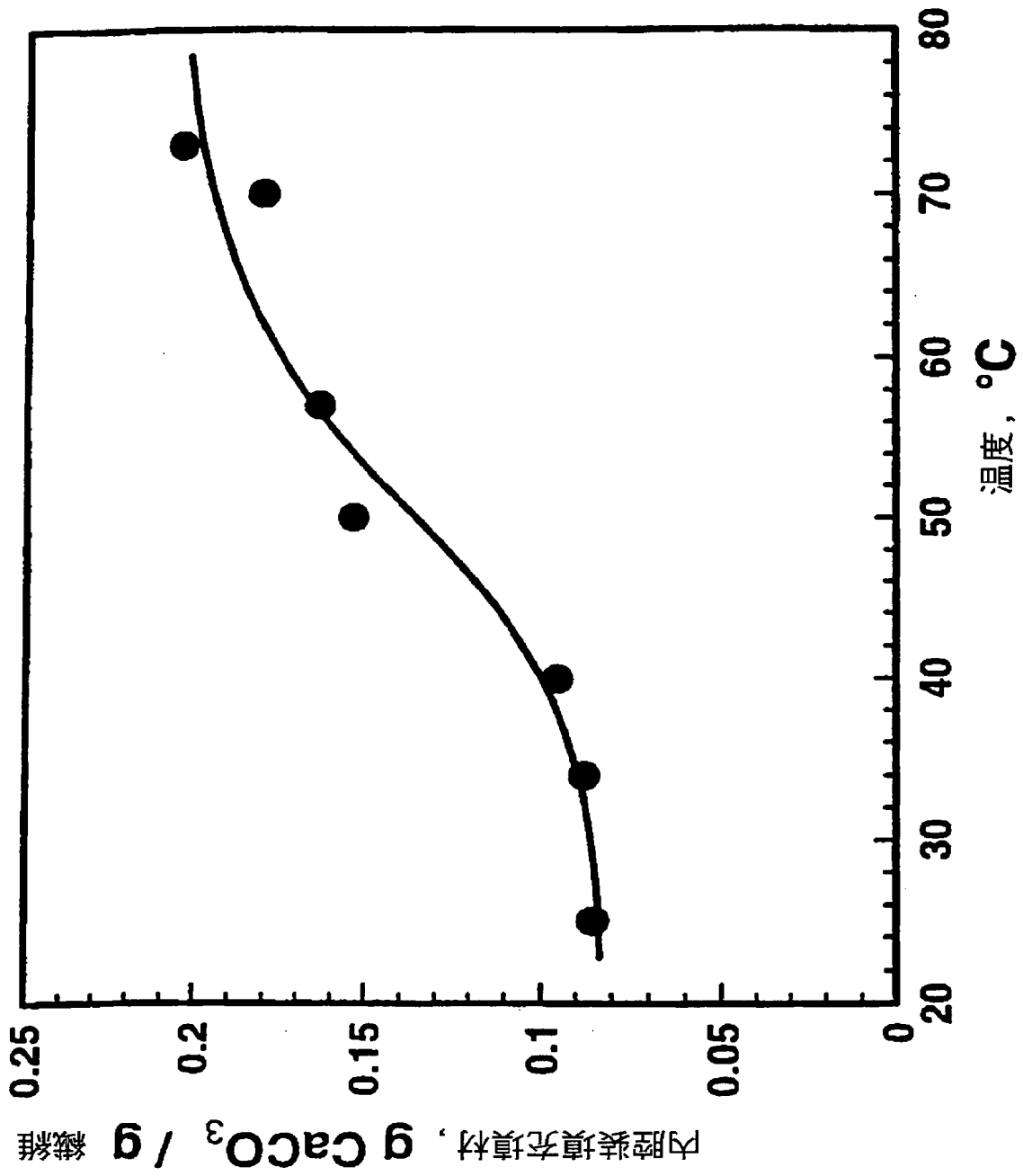
【図6】

内腔装填レベルと色々なパイロットプラント実験の含浸時間との間の関係を、グラフとして例証するものである。

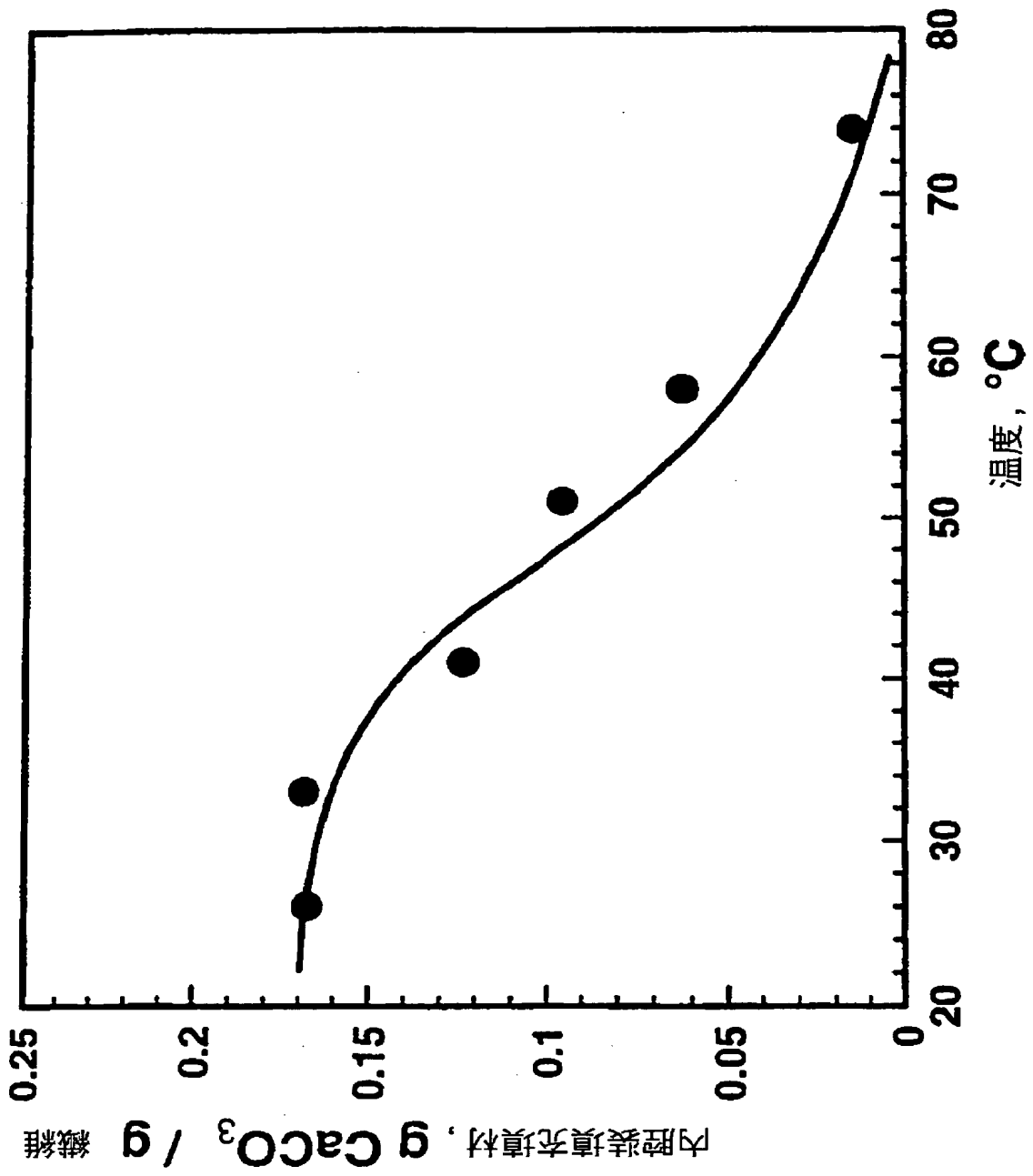
【図7】

本発明のパルプから形成された紙シートと従来法により陽イオン性炭酸塩充填材で充填された紙シートとの強度的性質間の比較を、グラフとして例証するものである。

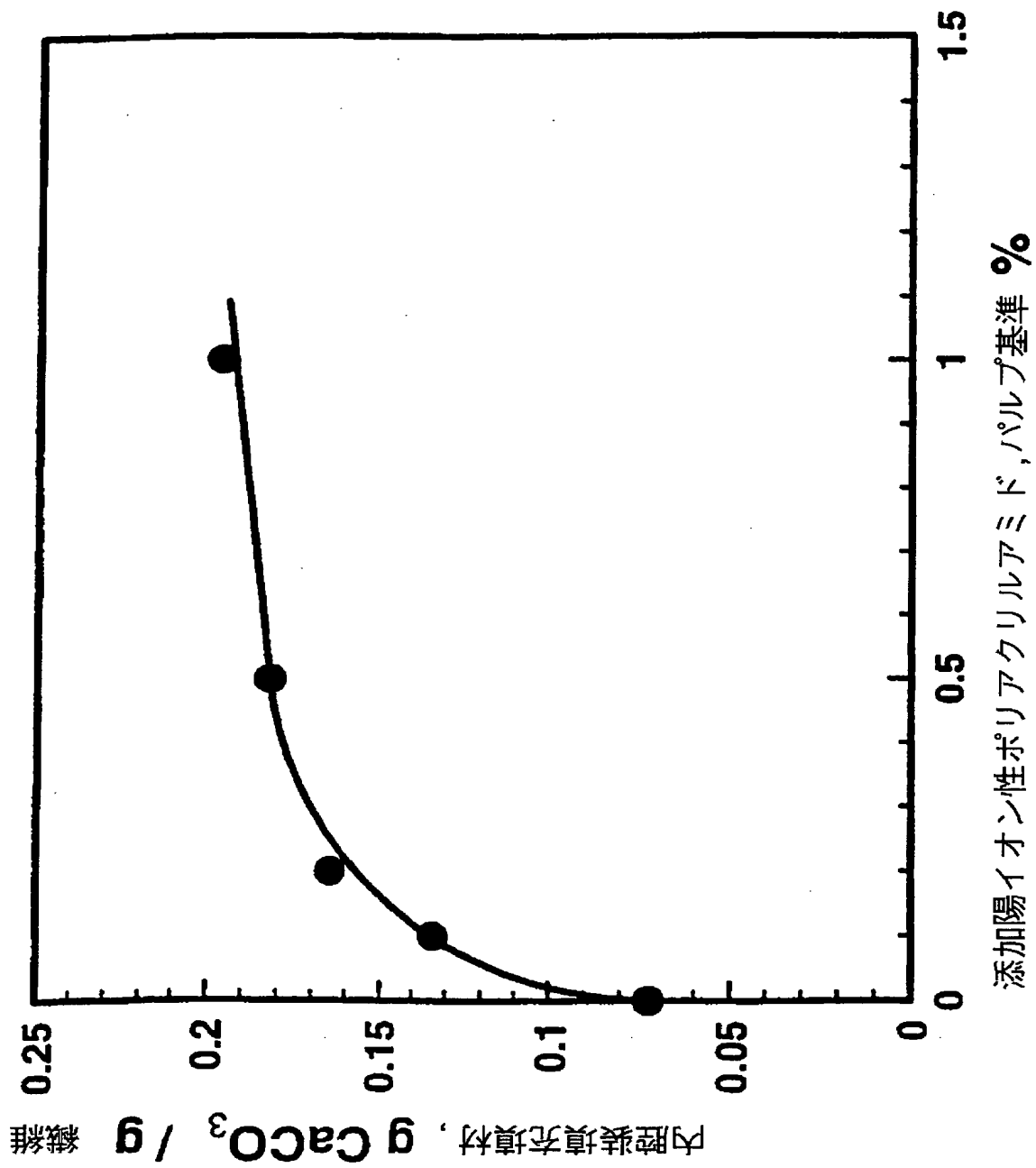
【図1】



【図2】

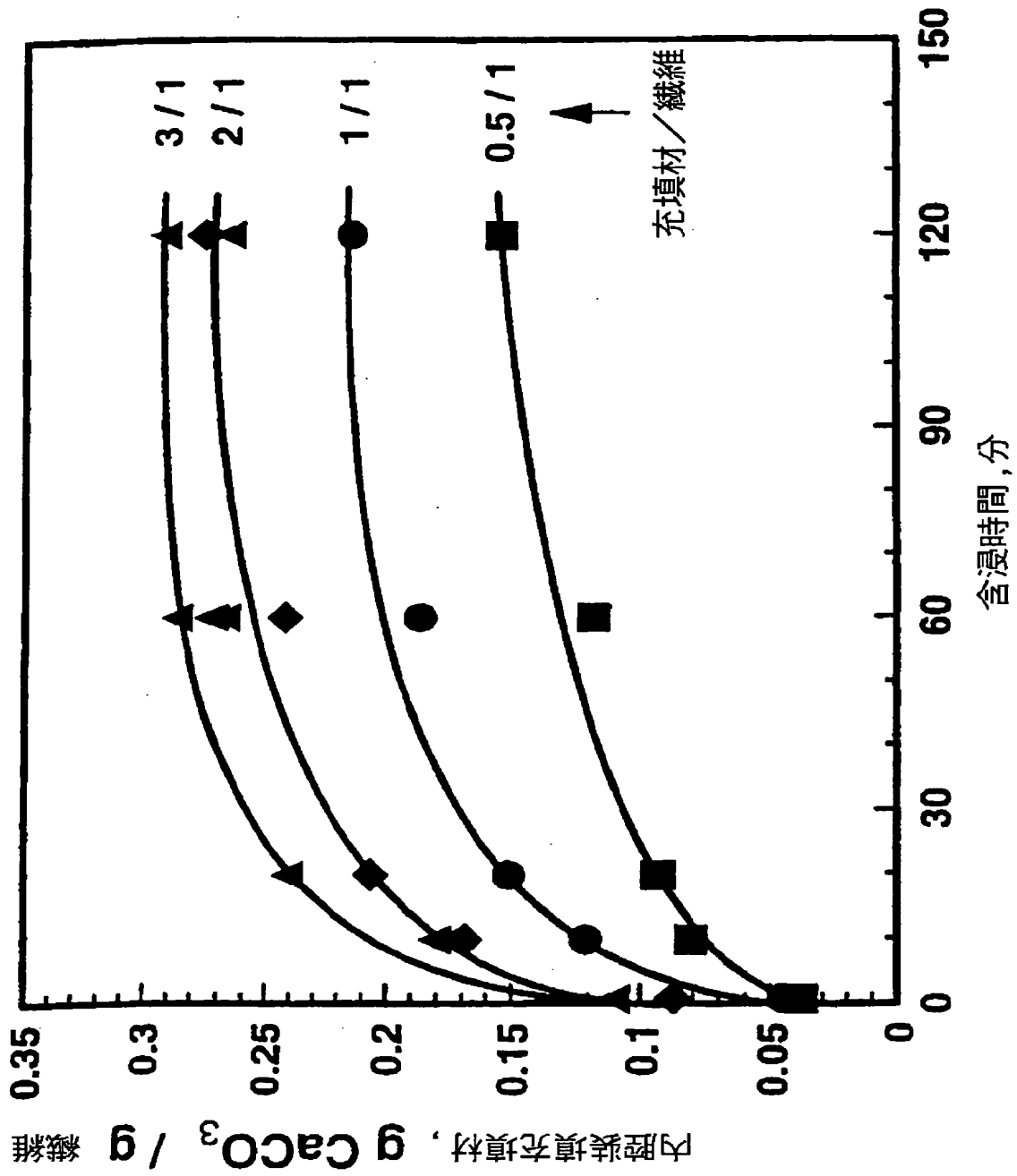


【図 3】

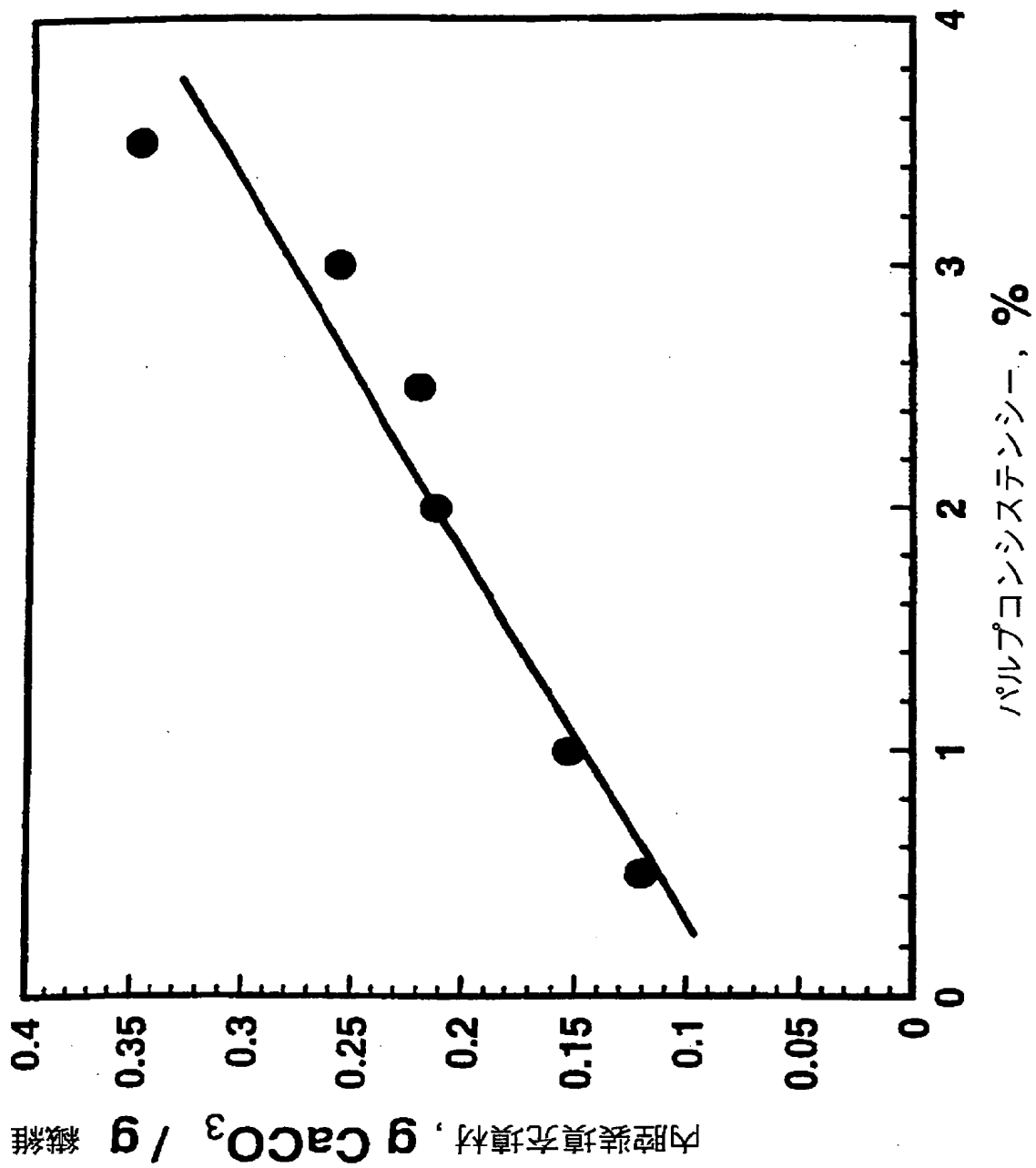




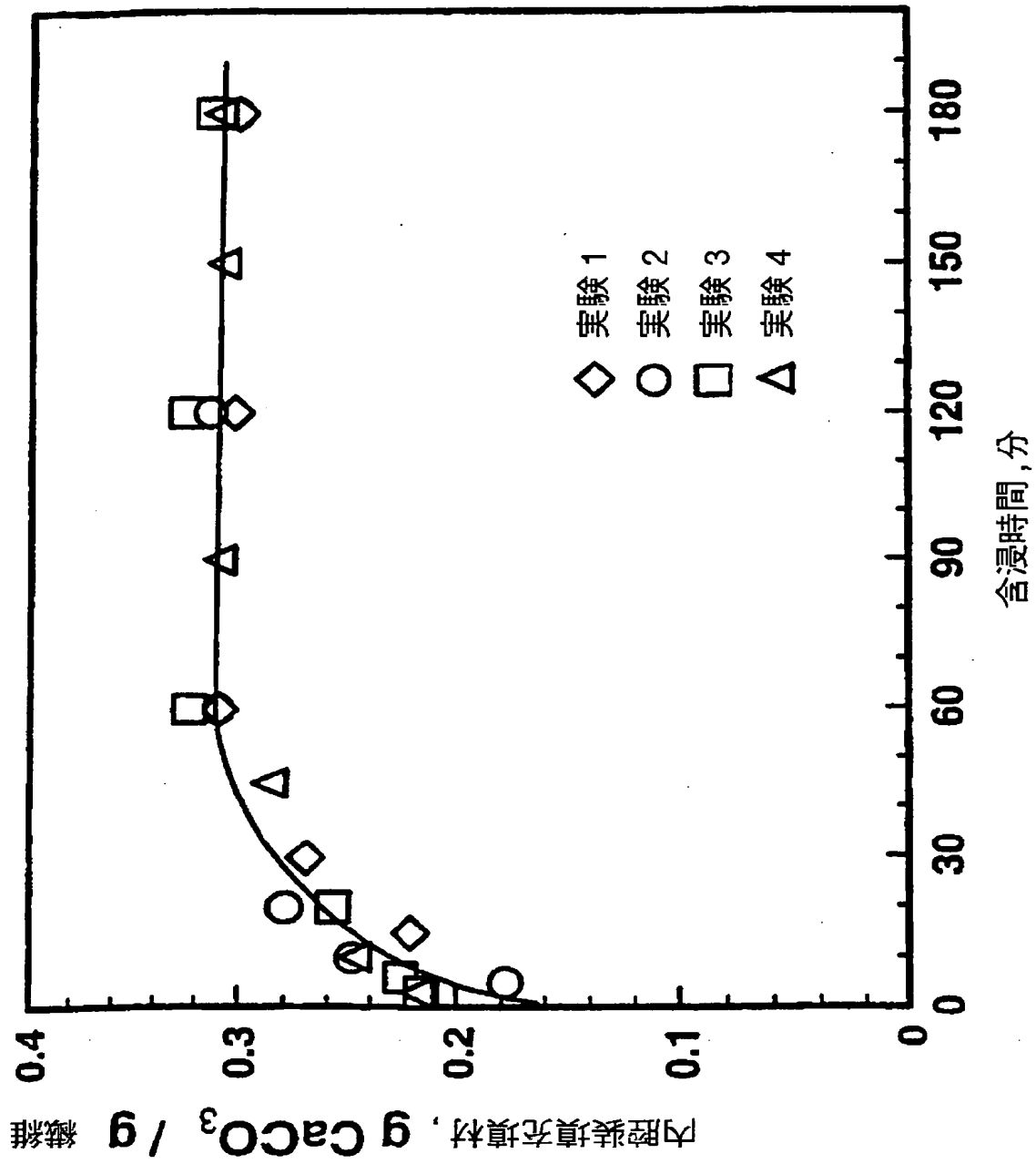
【図4】



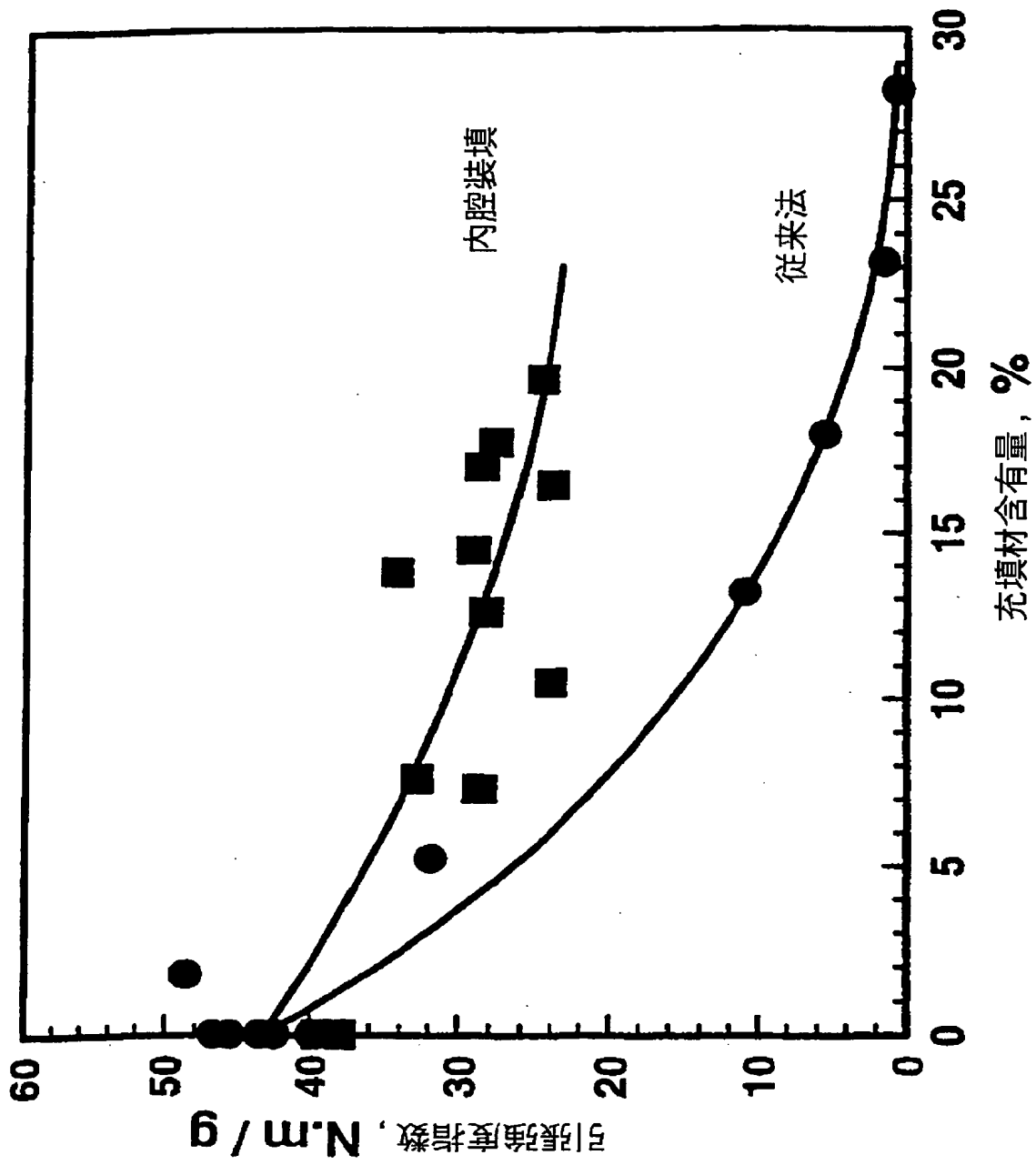
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】 特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 請求項1

【補正方法】 変更

【補正内容】

【請求項1】 炭酸カルシウム粒状充填材で内腔装填されたパルプ繊維の製造方法であって、

a) 陰イオン帯電した内腔表面を有するパルプ繊維を、陽イオン性重合体の水溶液と、該パルプ繊維のオープン乾燥重量に基づいて0.01～1.0重量%の重合体量で接触させ、それに伴って該内腔表面に結合したイオン帯電した重合体を形成し、そして

b) 得られたパルプ繊維を、イオン電荷を有する、粒径が0.4～1.5  $\mu\text{m}$  である粒状炭酸カルシウム充填材と接触させ、そして該粒状炭酸カルシウム充填材を、該充填材上のイオン電荷が該結合重合体上のイオン電荷とは反対になるような条件下で該内腔表面に結合させて、繊維1グラム当たり0.1～0.4 gの炭酸カルシウム装填量および内腔装填繊維の重量に基づいて9～28重量%の該充填材内腔含有量で該炭酸カルシウム充填材により内腔装填されたパルプ繊維を製造する

工程を含んで成る上記の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 請求項8

【補正方法】 変更

【補正内容】

【請求項8】 工程i) の攪拌が7未満のpHにおいて行われ、それによって陽イオン性重合体がパルプ繊維の内腔表面に吸着され、工程ii) の充填材が陽イオン性であり、そして工程ii) がアルカリ条件下およびエステル結合を加

水分解して該吸着重合体を陰イオン性にするのに有効な温度において行われる、請求項5、6または7に記載の方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項10

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項10】 工程(b)が得られたパルプ繊維を粒状炭酸カルシウム充填材と20～120分間接触させることから成る、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項11】 内腔装填が0.5:1～3:1の充填材対繊維の重量比においてなされる、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項17

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項17】 工程i)の重合体が、製紙に際してパルプに充填材を装填するための、重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ である高分子系保持助剤である、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項18

【補正方法】変更

**【補正内容】**

【請求項18】 イオン電荷を有する、粒径が0.4～1.5  $\mu\text{m}$ である粒状炭酸カルシウム充填材により繊維1グラム当たり0.1～0.4 gの該充填材装填量で内腔装填され、そしてイオン帯電した水溶性重合体が繊維の内腔表面に結合されているパルプ繊維にして、該水溶性重合体の該繊維内腔表面に対する結合は、該パルプ繊維のオープン乾燥重量に基づいて0.01～1.0重量%と言う量の重合体の添加により誘発されたものであり、そして該充填材上のイオン電荷は該結合重合体上のイオン電荷とは反対になっている、上記のパルプ繊維。

**【手続補正7】**

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 請求項19

【補正方法】 変更

**【補正内容】**

【請求項19】 炭酸カルシウム充填材の内腔含有量が内腔装填繊維の重量に基づいて9～28重量%である、請求項18に記載のパルプ繊維。

**【手続補正8】**

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 請求項20

【補正方法】 変更

**【補正内容】**

【請求項20】 充填材対繊維の重量比が0.5：1～3：1である、請求項18または19に記載のパルプ繊維。

**【手続補正9】**

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0015

【補正方法】 変更

**【補正内容】**

【0015】

(図面を参照しての好ましい態様の説明)

本発明の方法の、一つの特定の態様の第一工程においては、陽イオン性重合体が陽イオン性の高分子系保持助剤として作用し、そしてそれがパルプ繊維の懸濁液に加えられ、同時にその懸濁液が保持助剤をパルプ繊維の内腔に入り込ませるのに十分な時間攪拌される；この重合体はその懸濁液中のパルプ繊維のオープン乾燥重量に基づいて0.01～1.0重量%の量で加えられるのが適当である。第二工程において、炭酸カルシウム充填材のスラリーが重合体処理された繊維の懸濁液に加えられ、そして攪拌が、その充填材を繊維の内腔中に入り込ませて、その内腔の壁に結合するようになり、そしてそれら内腔への充填材の十分な装填を達成するのに十分な時間続けられる。場合によって行われる第三工程において、パルプ繊維の外壁に結合した充填材は、必要ならば、その懸濁液を洗浄することによって一部または完全に除去することができる。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/CA 99/00213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
D 21 H 17/67, D 21 H 17/64		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
D 21 H 17/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5679220 A (MATTHEW et al.) 21 October 1997 (21.10.97), claims 1-10.	1-20
A	EP 0491346 A1 (HERCULES INCORPORATED) 24 June 1992 (24.06.92), claim 1.	1-20
A	WO 97/37081 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 09 October 1997 (09.10.97), claims 1-10.	1-20
A	WO 98/13549 A1 (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 02 April 1998	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art 'a' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
02 June 1999		07. 07. 1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 581 & Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  BRUS e.h.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CA 99/00213

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	(02.04.98), claims 1-10. ----	

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 スカラン、アンソニー、エム  
カナダ国 ケベック、ボワント クレー  
ル、クールブリーズ 162

Fターム(参考) 4L055 AA02 AC03 AC06 AG11 AG12  
AG48 AG71 AG72 AG89 AH01  
AH18 AH50 BB30 FA04 FA12  
FA13 FA30 GA16 GA28